

07.10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

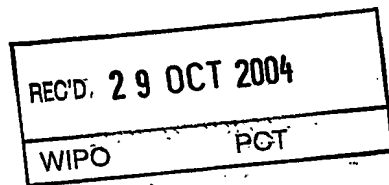
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   8 月 1 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 2 0 7 8 8 1  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 3 - 2 0 7 8 8 1 ]

出      願      人      新日本製鐵株式会社  
Applicant(s):

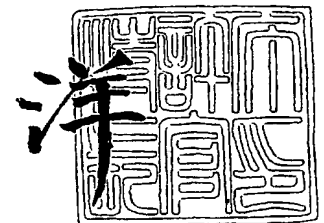


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   9 月   3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 A301068

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 2/06

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内

【氏名】 本田 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 田中 幸基

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105441

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 久喬

【選任した代理人】

【識別番号】 100107892

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 俊太

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041553

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003043

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法と製造設備

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Si の含有量が 0.4～2.0 質量%である高強度鋼板に連続的に溶融亜鉛めっきを施す際、還元帯の雰囲気、 $H_2$  を 1～60 質量%含有し、残部  $N_2$ 、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$ 、CO および不可避免の不純物からなる雰囲気とし、その雰囲気中の二酸化炭素分圧と水素分圧の対数  $\log(P_{CO_2}/P_{H_2})$  を  $\log(P_{CO_2}/P_{H_2}) \leq -0.5$ 、水分圧と水素分圧の対数  $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$  を  $\log(P_{H_2O}/P_{H_2}) \leq -0.5$  に制御し、且つ、二酸化炭素分圧  $P_{CO_2}$  と水分圧  $P_{H_2O}$  を加算したトータル分圧  $P_T$  と水素分圧の対数  $\log(P_T/P_{H_2})$  を  $-3 \leq \log(P_T/P_{H_2}) \leq -0.5$  に制御し、この還元帯での焼鈍を 720℃以上 880℃以下のフェライト、オーステナイトの二相共存温度域において行った後、引き続いてめっき浴まで冷却を行い、溶融亜鉛めっき処理を行うことによって、前記冷延鋼板の表面上に溶融亜鉛めっき層を形成し、次いで、前記溶融亜鉛めっき層が形成された鋼板に対し 460～550℃で合金化加熱処理を行うことによって、前記鋼板の表面上に合金化溶融亜鉛めっき層を形成する高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、最高到達温度から 650℃までを平均冷却速度 0.5～10℃/秒で、引き続いて 650℃からめっき浴までを平均冷却速度 3℃/秒以上で冷却することを特徴とする高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 に記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、最高到達温度から 650℃までを平均冷却速度 0.5～10℃/秒で、引き続いて 650℃から 500℃までを平均冷却速度 3℃/秒以上で冷却し、さらに 500℃から平均冷却速度 0.5℃/秒以上で 420℃～460℃まで冷却し、且つ、500℃からめっき浴までを 25 秒以上 240 秒以下保持した後、溶融亜鉛めっき処理を行うことを特徴とする高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の高強度合金化溶

融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、熔融めっき後 400℃以下の温度に冷却されるまでの時間を 30 秒以上 120 秒以下とすることを特徴とする高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、焼鈍後 400℃以上 450℃以下まで冷却した後、430℃以上 470℃以下まで再加熱を行い、熔融亜鉛めっき処理を行うことを特徴とする高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、熔融亜鉛めっき処理を、浴中有効 Al 濃度： $0.07 \sim 0.092 \text{ mass\%}$ 、残部が Zn および不可避的不純物からなる成分組成の熔融亜鉛めっき浴中で行い、そして、前記合金化処理を、

$$450 \leq T \leq 410 \times \exp(2 \times [Al\%])$$

但し、 $[Al\%]$ ：亜鉛めっき浴中の浴中有効 Al 濃度 ( $\text{mass\%}$ ) を満足する温度  $T$  (℃) において行うことを特徴とする高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、浴中有効 Al 濃度を、

$$[Al\%] \leq 0.092 - 0.001 \times [Si\%]^2$$

但し、 $[Si\%]$ ：鋼板中の Si 含有量 ( $\text{mass\%}$ ) を満足する浴中有効 Al 濃度 ( $\text{mass\%}$ ) において行うことを特徴とする、密着性の優れた高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 8】 熔融亜鉛めっき浴を配し鋼板に連続的に熔融亜鉛めっきを施す熔融亜鉛めっき鋼板の製造設備において、焼鈍炉をオールラジアントチューブ方式の焼鈍炉とし、その焼鈍炉に  $CO_2$  を 1～100 質量%含有し、残部  $N_2$ 、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO$  および不可避的不純物からなる気体を導入する装置を配設することを特徴とする熔融めっき鋼板の製造設備。

【請求項 9】 熔融亜鉛めっき浴を配し鋼板に連続的に熔融亜鉛めっきを施す熔融亜鉛めっき鋼板の製造設備において、焼鈍炉をオールラジアントチューブ方式の焼鈍炉とし、その焼鈍炉中で  $CO$  または炭化水素を燃焼させ、 $CO_2$  を 1

～100質量%含有し、残部 $N_2$ 、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO$ および不可避免の不純物からなる気体を発生させる装置を配設することを特徴とする溶融めっき鋼板の製造設備。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法と製造設備に係わり、種々の用途、例えば建材用や自動車用鋼板として適用できるめっき鋼板に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

耐食性の良好なめっき鋼板として合金化溶融亜鉛めっき鋼板がある。この合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、通常、鋼板を脱脂後、無酸化炉にて予熱し、表面の清浄化および材質確保のために還元炉にて還元焼鈍を行い、溶融亜鉛浴に浸漬し、付着量制御した後合金化を行うことによって製造される。その特徴として、耐食性およびめっき密着性等に優れることから、自動車、建材用途等を中心として広く使用されている。

##### 【0003】

特に近年、自動車分野においては衝突時に乗員を保護するような機能の確保と共に燃費向上を目的とした軽量化を両立させるために、めっき鋼板の高強度化が必要とされてきている。

##### 【0004】

また、最近では、焼鈍時の鋼板表面における反応を均一化させ、めっき外観を良好とするために、オールラジアントチューブ方式の焼鈍炉を使用した溶融めっき鋼板の製造設備が普及してきている。

##### 【0005】

加工性を悪化させずに鋼板を高強度化するためには、 $Si$ や $Mn$ 、 $P$ といった元素を添加することが有効であるが、これらの元素は還元焼鈍工程で選択酸化されて鋼板表面に濃化する。特に鋼板表面に濃化した $Si$ の酸化物は、鋼板と溶融

亜鉛の濡れ性を低下させ、極端な場合は熔融亜鉛が鋼板に付着しない状態となる。

#### 【0006】

そのため Si や Mn、P といった元素を添加した鋼板に熔融亜鉛めっきを行うためには、鉄の酸化膜厚を適当な範囲とすることで Si や Mn、P といった元素の酸化物層の生成を抑えめっき濡れ性を改善する方法（例えば、特許文献 1 参照）や、プレめっきを施すことでめっき濡れ性を改善する方法（例えば、特許文献 2 参照）が使用されている。

また、本発明者らは、還元雰囲気を適切に制御し SiO を内部酸化状態にすることによって、めっき濡れ性を改善させる製造方法（例えば、特許文献 3 参照）を提案した。

#### 【0007】

##### 【特許文献 1】

特許第 2513532 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 2-38549 号公報

##### 【特許文献 3】

特開 2001-323355 号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記特許文献 1 や特許文献 3 に開示される技術は、非酸化性雰囲気にて加熱し、還元雰囲気にて焼鈍を行うゼンジマー式の熔融めっき鋼板製造設備を使用した技術であり、オールラジアントチューブ方式の焼鈍炉を使用した熔融めっき鋼板製造設備では行うことができない。また、特許文献 2 に開示されている技術では、プレめっき設備が必要になり、設置スペースがない場合は採用できず、また、プレめっき設備設置によるコスト上昇は避けられない。

#### 【0009】

そこで、本発明は上記問題点を解決し、オールラジアントチューブ方式の焼鈍炉を使用した熔融めっき鋼板製造設備で高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板を製造

する製造方法とその製造設備を提案するものである。

### 【0010】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、オールラジアントチューブ方式の焼鈍炉を使用した溶融めっき鋼板製造設備で高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する製造方法について鋭意研究を重ねた結果、還元帯の雰囲気、 $H_2$ を1～60質量%含有し、残部 $N_2$ 、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ および不可避的不純物からなる雰囲気とし、その雰囲気中の二酸化炭素分圧と水素分圧の対数  $\log(P_{CO_2}/P_{H_2})$  を  $\log(P_{CO_2}/P_{H_2}) \leq -0.5$ 、水分圧と水素分圧の対数  $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$  を  $\log(P_{H_2O}/P_{H_2}) \leq -0.5$  に制御し、且つ、二酸化炭素分圧 $P_{CO_2}$ と水分圧 $P_{H_2O}$ を加算したトータル分圧 $P_T$ と水素分圧の対数  $\log(P_T/P_{H_2})$  を  $-3 \leq \log(P_T/P_{H_2}) \leq -0.5$  に制御することにより、高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造できることを見いだして本発明をなした。また、オールラジアントチューブ方式の焼鈍炉に $CO_2$ を1～100質量%含有し、残部 $N_2$ 、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO$ および不可避的不純物からなる気体を導入する装置を配設することにより、高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造できることを見いだして本発明をなした。

### 【0011】

すなわち、本発明の要旨とするところは、以下の通りである。

### 【0012】

(1)  $Si$ の含有量が0.4～2.0質量%である高強度鋼板に連続的に溶融亜鉛めっきを施す際、還元帯の雰囲気、 $H_2$ を1～60質量%含有し、残部 $N_2$ 、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ および不可避的不純物からなる雰囲気とし、その雰囲気中の二酸化炭素分圧と水素分圧の対数  $\log(P_{CO_2}/P_{H_2})$  を  $\log(P_{CO_2}/P_{H_2}) \leq -0.5$ 、水分圧と水素分圧の対数  $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$  を  $\log(P_{H_2O}/P_{H_2}) \leq -0.5$  に制御し、且つ、二酸化炭素分圧 $P_{CO_2}$ と水分圧 $P_{H_2O}$ を加算したトータル分圧 $P_T$ と水素分圧の対数  $\log(P_T/P_{H_2})$  を  $-3 \leq \log(P_T/P_{H_2}) \leq -0.5$  に制御し、この還元帯での焼鈍を720℃以上880℃以下のフェライト、オーステナイトの二相共

存温度域において行った後、引き続いてめっき浴まで冷却を行い、熔融亜鉛めっき処理を行うことによって、前記冷延鋼板の表面上に熔融亜鉛めっき層を形成し、次いで、前記熔融亜鉛めっき層が形成された鋼板に対し460～550℃で合金化加熱処理を行うことによって、前記鋼板の表面上に合金化熔融亜鉛めっき層を形成する高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

#### 【0013】

(2) 前記(1)に記載の高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、最高到達温度から650℃までを平均冷却速度0.5～10℃/秒で、引き続いて650℃からめっき浴までを平均冷却速度3℃/秒以上で冷却することを特徴とする高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

#### 【0014】

(3) 前記(1)または(2)に記載の高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、最高到達温度から650℃までを平均冷却速度0.5～10℃/秒で、引き続いて650℃から500℃までを平均冷却速度3℃/秒以上で冷却し、さらに500℃から平均冷却速度0.5℃/秒以上で420℃～460℃まで冷却し、且つ、500℃からめっき浴までを25秒以上240秒以下保持した後、熔融亜鉛めっき処理を行うことを特徴とする高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

#### 【0015】

(4) 前記(1)乃至(3)のいずれかに記載の高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、熔融めっき後400℃以下の温度に冷却されるまでの時間を30秒以上120秒以下とすることを特徴とする高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

#### 【0016】

(5) 前記(1)乃至(4)のいずれかに記載の高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、焼鈍後400℃以上450℃以下まで冷却した後、430℃以上470℃以下まで再加熱を行い、熔融亜鉛めっき処理を行うことを特徴とする高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

#### 【0017】

(6) 前記(1)乃至(5)のいずれかに記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、溶融亜鉛めっき処理を、浴中有効Al濃度: 0.07~0.092mass%、残部がZnおよび不可避免の不純物からなる成分組成の溶融亜鉛めっき浴で行い、そして、前記合金化処理を、 $450 \leq T \leq 410 \times \exp(2 \times [Al\%])$ 但し、[Al%]: 亜鉛めっき浴中の浴中有効Al濃度(mass%)を満足する温度T(℃)において行うことを特徴とする高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

#### 【0018】

(7) 前記(1)乃至(6)のいずれかに記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、浴中有効Al濃度を、 $[Al\%] \leq 0.092 - 0.001 \times [Si\%]^2$ 但し、[Si%]: 鋼板中のSi含有量(mass%)を満足する浴中有効Al濃度(mass%)において行うことを特徴とする、密着性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

#### 【0019】

(8) 溶融亜鉛めっき浴を配し鋼板に連続的に溶融亜鉛めっきを施す溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備において、焼鈍炉をオールラジアントチューブ方式の焼鈍炉とし、その焼鈍炉にCO<sub>2</sub>を1~100質量%含有し、残部N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、COおよび不可避免の不純物からなる気体を導入する装置を配設することを特徴とする溶融めっき鋼板の製造設備。

#### 【0020】

(9) 溶融亜鉛めっき浴を配し鋼板に連続的に溶融亜鉛めっきを施す溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備において、焼鈍炉をオールラジアントチューブ方式の焼鈍炉とし、その焼鈍炉中でCOまたは炭化水素を燃焼させ、CO<sub>2</sub>を1~100質量%含有し、残部N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、COおよび不可避免の不純物からなる気体を発生させる装置を配設することを特徴とする溶融めっき鋼板の製造設備。

#### 【0021】

#### 【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

#### 【0022】

本発明において、Siの含有量が0.4～2.0質量%である高強度鋼板にオールラジアントチューブ方式の焼鈍炉を使用した溶融めっき鋼板製造設備で連続的に溶融亜鉛めっきを施す際、還元帯の雰囲気は、鉄を酸化させず、 $\text{SiO}_2$ を内部酸化にする状態とする。ここで、Siの内部酸化とは鋼板内に拡散した酸素が合金の表層付近でSiと反応して酸化物を析出する現象である。内部酸化現象は、酸素の内方への拡散速度がSiの外方への拡散速度よりはるかに早い場合、即ち雰囲気中の酸素ポテンシャルが比較的高いかもしくはSiの濃度が低い場合に起こる。このときSiはほとんど動かずその場で酸化されるため、めっき密着性低下の原因である鋼板表面へのSi濃化を防ぐことができる。

#### 【0023】

具体的には、還元帯の雰囲気を、 $\text{H}_2$ を1～60質量%含有し、残部 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ および不可避免の不純物からなる雰囲気とし、その雰囲気中の二酸化炭素分圧と水素分圧の対数 $\log(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2})$ を $\log(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2}) \leq -0.5$ 、水分圧と水素分圧の対数 $\log(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})$ を $\log(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) \leq -0.5$ に制御し、且つ、二酸化炭素分圧 $P_{\text{CO}_2}$ と水分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を加算したトータル分圧 $P_T$ と水素分圧の対数 $\log(P_T/P_{\text{H}_2})$ を $-3 \leq \log(P_T/P_{\text{H}_2}) \leq -0.5$ に制御し、この還元帯での焼鈍を720℃以上880℃以下のフェライト、オーステナイトの二相共存温度域において行う。

#### 【0024】

還元帯では、 $\text{H}_2$ を1～60質量%の範囲で含む $\text{N}_2$ ガスを用いる。 $\text{H}_2$ を1%以上60%以下に限定する理由は、1%未満では焼鈍前に鋼板表面に生成していた酸化膜を十分還元できず、めっき濡れ性が確保できないためであり、60%を越えると、還元作用の向上が見られず、コストが増加するためである。

#### 【0025】

また、還元帯では $\text{SiO}_2$ を内部酸化にする目的で、この還元雰囲気に $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ の1種または2種以上を導入し、この雰囲気中の二酸化炭素分

圧と水素分圧の対数  $\log(P_{CO_2}/P_{H_2})$  を  $\log(P_{CO_2}/P_{H_2}) \leq -0.5$ 、水分圧と水素分圧の対数  $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$  を  $\log(P_{H_2O}/P_{H_2}) \leq -0.5$  に制御し、且つ、二酸化炭素分圧  $P_{CO_2}$  と水分圧  $P_{H_2O}$  を加算したトータル分圧  $P_T$  と水素分圧の対数  $\log(P_T/P_{H_2})$  を  $-3 \leq \log(P_T/P_{H_2}) \leq -0.5$  に制御する。

#### 【0026】

二酸化炭素分圧と水素分圧の対数  $\log(P_{CO_2}/P_{H_2})$  と水分圧と水素分圧の対数  $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$  は炉内に  $CO_2$ 、水蒸気を導入することにより操作する。

#### 【0027】

$\log(P_{CO_2}/P_{H_2})$  を  $-0.5$  以下とした理由は、 $\log(P_{CO_2}/P_{H_2})$  が  $-0.5$  を超えると焼鈍前に鋼板表面に生成していた酸化膜を十分還元できず、めっき濡れ性が確保できないためである。また、 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$  を  $-0.5$  以下とした理由は、 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$  が  $-0.5$  を超えると焼鈍前に鋼板表面に生成していた酸化膜を十分還元できず、めっき濡れ性が確保できないためである。

#### 【0028】

二酸化炭素分圧  $P_{CO_2}$  と水分圧  $P_{H_2O}$  を加算したトータル分圧  $P_T$  と水素分圧の対数  $\log(P_T/P_{H_2})$  を  $-0.5$  以下とした理由は、 $\log(P_T/P_{H_2})$  が  $-0.5$  を超えると焼鈍前に鋼板表面に生成していた酸化膜を十分還元できず、めっき濡れ性が確保できないためである。また、 $\log(P_T/P_{H_2})$  を  $-3$  以上とした理由は、 $\log(P_T/P_{H_2})$  が  $-3$  未満では  $Si$  の外部酸化が起こり鋼板表面に  $SiO_2$  を生成し、めっき塗れ性を低下させるためである。

#### 【0029】

$O_2$  と  $CO$  は意識的に導入する必要はないが、本焼鈍温度、雰囲気の中で炉内に  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$  を導入した場合、その一部が  $H_2$  により還元され、 $O_2$ 、 $CO$  が生成する。

#### 【0030】

$H_2O$ 、 $CO_2$  は必要な量導入できればよく、その導入方法は特に限定しないが

、例えば、COとH<sub>2</sub>を混合した気体を燃焼させ、発生したH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>を導入する方法や、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>等の炭化水素の気体や、LNG等の炭化水素の混合物を燃焼させ、発生したH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>を導入する方法、ガソリンや軽油、重油等、液体の炭化水素の混合物を燃焼させ、発生したH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>を導入する方法、CH<sub>3</sub>OH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH等のアルコール類やその混合物、各種の有機溶剤を燃焼させ、発生したH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>を導入する方法等が上げられる。

#### 【0031】

COのみ燃焼させ、発生したCO<sub>2</sub>を導入する方法も考えられるが、本焼鈍温度、雰囲気の内圧にCO<sub>2</sub>を導入した場合、その一部がH<sub>2</sub>により還元され、COとH<sub>2</sub>Oが生成するため、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>を導入した場合と本質的に差はない。

#### 【0032】

また、燃焼させ、発生したH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>を導入する方法以外にも、COとH<sub>2</sub>を混合した気体、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>等の炭化水素の気体や、LNG等の炭化水素の混合物、ガソリンや軽油、重油等、液体の炭化水素の混合物、CH<sub>3</sub>OH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH等のアルコール類やその混合物、各種の有機溶剤等を酸素と同時に焼鈍炉内に導入し、炉内で燃焼させてH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>を発生させる方法も使用できる。

#### 【0033】

ライン内焼鈍方式の連続溶融亜鉛めっき設備で焼鈍する際、その焼鈍温度は720℃以上880℃以下のフェライト、オーステナイト二相共存域とする。焼鈍温度が720℃未満では再結晶が不十分であり、鋼板に必要なプレス加工性を具備できない。880℃を越すような温度で焼鈍することはコストの上昇を招くため好ましくない。

#### 【0034】

次に、鋼帯は焼鈍後、引き続きめっき浴へ浸漬する過程で冷却されるが、特に加工の厳しい部材への使用を目的としない場合は、特別な冷却過程を経ず、溶融亜鉛めっき処理を行うことによって、鋼板の表面上に溶融亜鉛めっき層を形成し、次いで、前記溶融亜鉛めっき層が形成された鋼板に対し460～550℃で合金化加熱処理を行うことによって、高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を作製

する。

#### 【0035】

特に、高強度とプレス加工性の良いことの両立を目的として、SiやMnを多量に添加した鋼板は、焼鈍後、引き続きめっき浴へ浸漬する過程の冷却で、その最高到達温度から650℃までを平均0.5～10℃/秒で、引き続いて650℃からめっき浴までを平均3℃/秒以上とする。650℃までを平均0.5～10℃/秒とするのは加工性を改善するためにフェライトの体積率を増すと同時に、オーステナイトのC濃度を増すことにより、その生成自由エネルギーを下げ、マルテンサイト変態の開始する温度をめっき浴温度以下とすることを目的とする。650℃までの平均冷却速度を0.5℃/秒未満とするためには連続溶融亜鉛めっき設備のライン長を長くする必要がありコスト高となるため、650℃までの平均冷却速度は0.5℃/秒以上とする。

#### 【0036】

650℃までの平均冷却速度を0.5℃/秒未満とするためには、最高到達温度を下げ、オーステナイトの体積率が小さい温度で焼鈍することも考えられるが、その場合には実際の操業で許容すべき温度範囲に比べて適切な温度範囲が狭く、僅かでも焼鈍温度が低いとオーステナイトが形成されず目的を達しない。

#### 【0037】

一方、650℃までの平均冷却速度を10℃/秒を超えるようにすると、フェライトの体積率の増加が十分でないばかりか、オーステナイト中C濃度の増加も少ないため、鋼帯がめっき浴に浸漬される前にその一部がマルテンサイト変態し、その後合金化処理のための加熱でマルテンサイトが焼き戻されてセメンタイトとして析出するため高強度と加工性の良いことの両立が困難となる。

#### 【0038】

650℃からめっき浴までの平均冷却速度を3℃/秒以上とするのは、その冷却途中でオーステナイトがパーライトに変態するのを避けるためであり、その冷却速度が3℃/秒未満では本発明で規定する温度で焼鈍し、また650℃まで冷却したとしてもパーライトの生成を避けられない。平均冷却速度の上限は特に規定しないが、平均冷却速度20℃/秒を超えるように鋼帯を冷却することはドラ

イな雰囲気では困難である。

#### 【0039】

さらに加工性の良好な高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する目的で、650℃から500℃までの平均冷却速度を3℃/秒以上で冷却し、さらに500℃から平均冷却速度0.5℃/秒以上で420℃～460℃まで冷却し、且つ、500℃からめっき浴までを25秒以上240秒以下保持した後、溶融亜鉛めっき処理を行う。

#### 【0040】

650℃から500℃までの平均冷却速度を3℃/秒以上とするのは、その冷却途中でオーステナイトがパーライトに変態するのを避けるためであり、その冷却速度が3℃/秒未満では本発明で規定する温度で焼鈍し、また650℃まで冷却したとしてもパーライトの生成を避けられない。平均冷却速度の上限は特に規定しないが、平均冷却速度20℃/秒を超えるように鋼帯を冷却することはドライな雰囲気では困難である。

#### 【0041】

500℃からの平均冷却速度を0.5℃/秒以上とするのは、その冷却途中でオーステナイトがパーライトに変態するのを避けるためであり、その冷却速度が0.5℃/秒未満では本発明で規定する温度で焼鈍し、また500℃まで冷却したとしてもパーライトの生成を避けられない。平均冷却速度の上限は特に規定しないが、平均冷却速度20℃/秒を超えるように鋼帯を冷却することはドライな雰囲気では困難である。また、冷却終了温度を420～460℃とするのは、オーステナイト中へのCの濃化が促進され加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっきが得られるためである。

#### 【0042】

500℃からめっき浴までを25秒以上240秒以下保持する理由は、25秒未満ではオーステナイト中へのCの濃化が不十分となり、オーステナイト中のC濃度が、室温でのオーステナイトの残留を可能とする水準まで到達しないためであり、240秒を超えると、ベイナイト変態が進行し過ぎて、オーステナイト量が少なくなり、十分な量の残留オーステナイトを生成できないためである。

## 【0043】

さらにこの500℃からめっき浴まで保持する間、一度400～450℃の温度まで冷却し、保持するとオーステナイト中へのCの濃化が促進され加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっきが得られる。ただし、430℃以下でめっき浴中へ板を浸漬させ続けるとめっき浴が冷却され凝固するため、430～470℃の温度まで再加熱を行った後、溶融亜鉛めっき処理を行う必要がある。

本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造において、加工性の良好な高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する目的で、用いる溶融亜鉛めっき浴はAl濃度が浴中有効Al濃度Cで0.07～0.092mass%に調整すると良い。ここでめっき浴中の有効Al濃度とは、浴中Al濃度から浴中Fe濃度を差し引いた値である。

## 【0044】

有効Al濃度を0.07～0.092mass%に限定する理由は、有効Al濃度が0.07%よりも低い場合には、めっき初期の合金化バリアとなるFe-Al-Zn相の形成が不十分であってめっき処理時にめっき鋼板界面に脆いΓ相が厚くできるため、加工時のめっき皮膜密着力が劣る合金化溶融亜鉛めっき鋼板しか得られないためである。一方、有効Al濃度が0.092%よりも高い場合には、高温長時間の合金化が必要となり、鋼中に残存していたオーステナイトがパーライトに変態するため、高強度と加工性の良いことの両立が困難となる。

更に、本発明において合金化処理時の合金化温度を

$$450 \leq T \leq 410 \times \exp(2 \times [Al\%])$$

但し、[Al%]：亜鉛めっき浴中の浴中有効Al濃度(mass%)

を満足する温度T(℃)において行うことも加工性の良好な高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造に有効である。

## 【0045】

合金化温度Tを450℃以上、 $410 \times \exp(2 \times [Al\%])$ ℃以下に限定した理由は、合金化温度Tが450℃よりも低いと合金化が進行しないか、或いは合金化の進行が不十分で合金化未処理となりめっき表層が密着性の劣るη相に覆われるためである。また、Tが $410 \times \exp(2 \times [Al\%])$ ℃よりも

高いと、合金化が進み過ぎてめっき鋼板界面に脆い $\Gamma$ 相が厚くできるため、加工時のめっき密着力が低下するためである。

#### 【0046】

本発明において合金化温度が高すぎると鋼中に残存していたオーステナイトがパーライトに変態し、高強度と良好な加工性を両立した鋼板を得ることが難しい。従って、Siの添加量が大きくなり難合金化するほど、加工性を向上させるためには、浴中有効Al濃度を低下させ合金化温度を下げるのが有効となる。

具体的には、

$$[Al\%] \leq 0.092 - 0.001 \times [Si\%]^2$$

但し、 $[Si\%]$  : 鋼板中のSi含有量 (mass%)

を満足する浴中有効Al濃度 (mass%) においてめっきを行う。

#### 【0047】

有効Al濃度を  $0.092 - 0.001 \times [Si\%]^2$  %以下に限定する理由は、有効Al濃度が  $0.092 - 0.001 \times [Si\%]^2$  %より高い場合には、高温長時間の合金化が必要となり、鋼中に残存していたオーステナイトがパーライトに変態し、加工性が劣化するためである。

#### 【0048】

熔融めっき後  $400^\circ\text{C}$  以下の温度に冷却されるまでの時間を 30秒以上 120秒以下に限定する理由は、30秒未満では合金化が不十分で合金化未処理となりめっき表層が密着性の劣る $\eta$ 相に覆われるためであり、120秒を越えると、ベイナイト変態が進行し過ぎて、オーステナイト量が少なくなり、十分な量の残留オーステナイトを生成できないためである。

#### 【0049】

図1、図2に、本発明に係わる熔融亜鉛めっき鋼板の製造設備の一例を側面図により示す。図において、1はSiの含有量が0.4~2.0質量%である高強度鋼板、2は焼鈍炉の加熱帯、3は焼鈍炉の均熱帯、4は焼鈍炉の冷却帯、5は炉内ロール、6は鋼板進行方向、7は熔融亜鉛めっき槽、8は熔融亜鉛、9はスナウト、10はシンクロール、11はガスワイピングノズル、12は合金化炉、13はガス流量調整弁、14は還元性ガス配管、15は還元性ガス流れ方向、1

6は燃焼装置、17は燃焼ガス配管、18は燃焼ガス流れ方向、19は燃料ガス配管、20は燃料ガス流れ方向、21は空気配管、22は空気流れ方向、23は炉内に設置された燃焼装置を示す。

#### 【0050】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 【0051】

##### (実施例1)

表1のRに示す組成からなるスラブを1150℃に加熱し、仕上温度910～930℃で4.5mmの熱間圧延鋼帯とし、580～680℃で巻き取った。酸洗後、冷間圧延を施して1.6mmの冷間圧延鋼帯とした後、オールラジアントチューブ方式の焼鈍炉を使用した連続溶融亜鉛めっき設備を用いて表2に示すような条件の熱処理とめっきを行い、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。連続溶融亜鉛めっき設備は、COとH<sub>2</sub>を混合した気体を燃焼させ、発生したH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>を導入する装置を取り付け、二酸化炭素分圧PCO<sub>2</sub>と水分圧PH<sub>2</sub>Oを加算したトータル分圧P<sub>T</sub>と水素分圧の対数log(P<sub>T</sub>/PH<sub>2</sub>)が表2に示す値となるように調節した。

#### 【0052】

引張強さ(TS)、伸び(E<sub>l</sub>)は、各鋼板からJIS5号試験片を切り出し、常温での引張試験を行うことにより求めた。

#### 【0053】

めっきの付着量は、被膜をインヒビター入りの塩酸で溶解し、重量法により測定した。

濡れ性は通板したコイルの不めっき面積率を以下に示す評点づけで判定した。評点は3以上を合格とした。

#### 【0054】

4：不めっき面積率1%未満

3：不めっき面積率1%以上5%未満

2：不めっき面積率5%以上10%未満

1: 不めっき面積率 10%以上

評価結果は表 2 に示す通りである。番号 1 は、二酸化炭素分圧  $P_{CO_2}$  と水分圧  $P_{H_2O}$  を加算したトータル分圧  $P_T$  と水素分圧の対数  $\log(P_T/P_{H_2})$  が本発明範囲外であるため焼鈍前に鋼板表面に生成していた酸化膜を十分還元できず、めっき濡れ性が不合格であった。番号 7 は、二酸化炭素分圧  $P_{CO_2}$  と水分圧  $P_{H_2O}$  を加算したトータル分圧  $P_T$  と水素分圧の対数  $\log(P_T/P_{H_2})$  が本発明範囲外であるため Si の外部酸化が起こり鋼板表面に  $SiO_2$  を生成し、めっき塗れ性が不合格であった。

#### 【0055】

これら以外の本発明方法で作製した鋼板は、めっき濡れ性が優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板であった。

#### 【0056】

(実施例 2)

表 1 に示す組成からなるスラブを  $1150^{\circ}\text{C}$  に加熱し、仕上温度  $910\sim 930^{\circ}\text{C}$  で  $4.5\text{ mm}$  の熱間圧延鋼帯とし、 $580\sim 680^{\circ}\text{C}$  で巻き取った。酸洗後、冷間圧延を施して  $1.6\text{ mm}$  の冷間圧延鋼帯とした後、オールラジアントチューブ方式の焼鈍炉を使用した連続溶融亜鉛めっき設備を用いて表 3 に示すような条件の熱処理とめっきを行い、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。連続溶融亜鉛めっき設備は、 $CO$  と  $H_2$  を混合した気体を燃焼させ、発生した  $H_2O$ 、 $CO_2$  を導入する装置を取り付け、二酸化炭素分圧  $P_{CO_2}$  と水分圧  $P_{H_2O}$  を加算したトータル分圧  $P_T$  と水素分圧の対数  $\log(P_T/P_{H_2})$  を  $-1$  から  $-2$  となるように調節した。

#### 【0057】

引張強さ (TS)、伸び (E1) は、各鋼板から JIS 5 号試験片を切り出し、常温での引張試験を行うことにより求めた。

#### 【0058】

めっきの付着量は、被膜をインヒビター入りの塩酸で溶解し、重量法により測定した。

濡れ性は通板したコイルの不めっき面積率を以下に示す評点づけで判定した。評

点は3以上を合格とした。

【0059】

- 4: 不めっき面積率1%未満
- 3: 不めっき面積率1%以上5%未満
- 2: 不めっき面積率5%以上10%未満
- 1: 不めっき面積率10%以上

評価結果は表3に示す通りである。本発明方法により、めっき濡れ性が優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板が製造可能となった。

【0060】

特に、番号4、5、6、10、11、13、14、16、17、20、21、22、25、31、32、34、35、36に示す製造方法は、焼鈍炉内での冷却速度、溶融亜鉛めっき浴中の有効Al濃度、合金化処理温度が適切であるため、加工性の良好な高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造することが可能となった。

【0061】

【表1】

記号	化学成分 (mass%)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni	Cu
A	0.02	0.73	1.87	0.006	0.004	0.045	0.0023		
B	0.08	1.83	2.35	0.004	0.005	0.063	0.0030	1.5	
C	0.07	0.40	2.21	0.036	0.002	0.040	0.0032		
D	0.07	0.43	2.18	0.011	0.002	0.035	0.0028		
E	0.07	0.64	0.95	0.009	0.004	0.029	0.0040		
F	0.07	0.66	1.55	0.006	0.003	0.283	0.0026		
G	0.07	0.71	2.08	0.004	0.002	0.031	0.0030		
H	0.07	1.14	1.95	0.007	0.003	0.037	0.0027		
I	0.08	1.65	1.80	0.008	0.003	0.027	0.0035		
J	0.10	0.69	2.32	0.009	0.004	0.044	0.0033		
K	0.14	0.50	1.61	0.013	0.005	0.038	0.0042		
L	0.13	0.40	2.11	0.011	0.003	0.026	0.0036		
M	0.14	0.82	2.27	0.008	0.002	0.054	0.0034		
N	0.14	0.60	2.90	0.016	0.005	0.028	0.0045		
O	0.18	0.94	2.77	0.018	0.004	0.037	0.0039		
P	0.08	1.83	2.35	0.004	0.005	0.063	0.0030		
Q	0.09	1.78	1.13	0.008	0.001	0.29	0.0027		
R	0.07	1.14	1.95	0.007	0.003	0.037	0.0027	0.5	0.1

【0062】

【表2】

試料 番号	鋼板 記号	log (PT /PH <sub>2</sub> )	有効 Al 濃度 (%)	浴温 (°C)	合金化 温度 (°C)	400°C までの時間 (秒)	引張 強さ (MPa)	伸び (%)	めっき 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	めっき 濡れ性	備考
1	R	-0.4	0.087	450	480	60	600	37	35	2	比較例
2	R	-0.8	0.087	450	480	60	600	37	35	4	本発明例
3	R	-1.0	0.087	450	480	60	600	37	35	4	〃
4	R	-1.5	0.087	450	480	60	600	37	35	4	〃
5	R	-2.0	0.087	450	480	60	600	37	35	4	〃
6	R	-2.5	0.087	450	480	60	600	37	35	3	〃
7	R	-3.2	0.087	450	480	60	600	37	35	1	比較例

【0063】

【表3】

試料 番号	鋼板 記号	焼鈍時最高 到達温度 (°C)	650°Cまで の平均冷却 速度 (°C/秒)	500°Cまで の平均冷却 速度 (°C/秒)	冷却終了 温度 (°C)	冷却終了まで の平均冷却 速度 (°C/秒)	500°Cから めっき浴までの 保持時間(秒)	有効Al 濃度 (%)	浴温 (°C)	合金化 温度 (°C)	400°C までの時間 (秒)	引張 強さ (MPa)	伸び (%)	めっき 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	めっき 濡れ性	備考
1	A	770	5	15	450	10	5	0.088	450	480	60	423	38	36	4	"
2	B	830	2	4	450	1.7	30	0.085	450	480	60	875	27	37	4	"
3	C	760	4	10	450	5	10	0.088	450	480	60	630	28	35	4	"
4	D	760	2	8	450	1.7	30	0.088	450	480	60	597	35	37	4	"
5	D	760	2	8	465	1.2	30	0.088	465	480	60	610	34	35	4	"
6	D	760	2	8	440	2	30	0.088	440	480	60	595	35	38	4	"
7	D	720	2	8	450	1.7	30	0.088	450	480	60	967	5	36	4	"
8	D	890	2	8	450	1.7	30	0.088	450	480	60	566	18	38	4	"
9	E	780	3	15	450	5	10	0.088	450	480	60	431	35	40	4	"
10	F	780	3	10	450	1.3	40	0.088	450	470	60	543	38	35	4	"
11	F	780	3	10	450	1.3	40	0.088	450	490	50	522	35	37	4	"
12	F	800	3	6	450	1.7	30	0.088	450	530	50	518	26	38	4	"
13	G	770	1	6	450	1.4	35	0.088	450	480	60	595	36	40	4	"
14	G	830	1	6	450	1.4	35	0.088	450	465	70	734	28	36	4	"
15	G	890	2	8	450	1.7	30	0.088	450	480	60	713	17	39	4	"
16	H	780	2	7	450	1.7	30	0.087	450	480	60	600	37	35	4	"
17	H	820	1	4	450	1.7	30	0.087	450	480	60	611	36	36	4	"
18	H	820	15	18	450	10	5	0.087	450	480	60	718	14	39	4	"
19	H	820	1	4	450	2.5	20	0.087	450	460	80	604	29	36	4	"
20	H	820	1	4	450	1.7	150	0.087	450	470	80	627	39	36	4	"
21	I	800	2	4	450	1.4	35	0.085	450	480	60	620	35	37	4	"
22	J	770	0.8	3	450	1	50	0.088	450	480	60	777	29	38	4	"
23	K	790	2	4	450	1.7	30	0.088	450	480	60	627	26	37	4	"
24	L	760	2	10	450	1.7	30	0.088	450	480	60	683	22	36	4	"
25	M	770	3	12	450	1.7	30	0.088	450	480	60	828	27	39	4	"
26	M	770	0.3	15	450	1.7	30	0.088	450	530	50	670	18	41	4	"
27	M	770	5	1	450	0.6	90	0.088	450	480	60	695	18	38	4	"
28	M	770	2	4	450	1.7	30	0.088	450	480	60	645	19	35	4	"
29	N	760	2	4	450	1.7	30	0.088	450	480	60	987	12	36	4	"
30	O	770	2	4	450	1.7	30	0.088	450	480	60	1120	8	36	4	"
31	P	830	2	4	450	1.7	30	0.085	450	480	60	875	27	37	4	"
32	P	830	2	4	470	1.7	30	0.085	485	480	60	875	27	38	4	"
33	P	830	2	4	465	1.7	30	0.085	465	520	60	798	21	38	4	"
34	Q	830	2	4	450	1.7	30	0.085	450	480	60	783	27	36	4	"
35	R	800	2	7	450	1.7	30	0.087	450	480	60	600	37	35	4	"

【0064】

## 【発明の効果】

本発明によれば、Siの含有量が0.4～2.0質量%である高強度鋼板をオールラジアントチューブ方式の焼鈍炉を使用した連続溶融亜鉛めっき設備を用いてめっきする製造方法とその装置を提供することが可能となり、産業の発展に貢献するところが極めて大である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明に係わる溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備の一例を示す側面図である。

## 【図2】

本発明に係わる溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備の一例を示す側面図である。

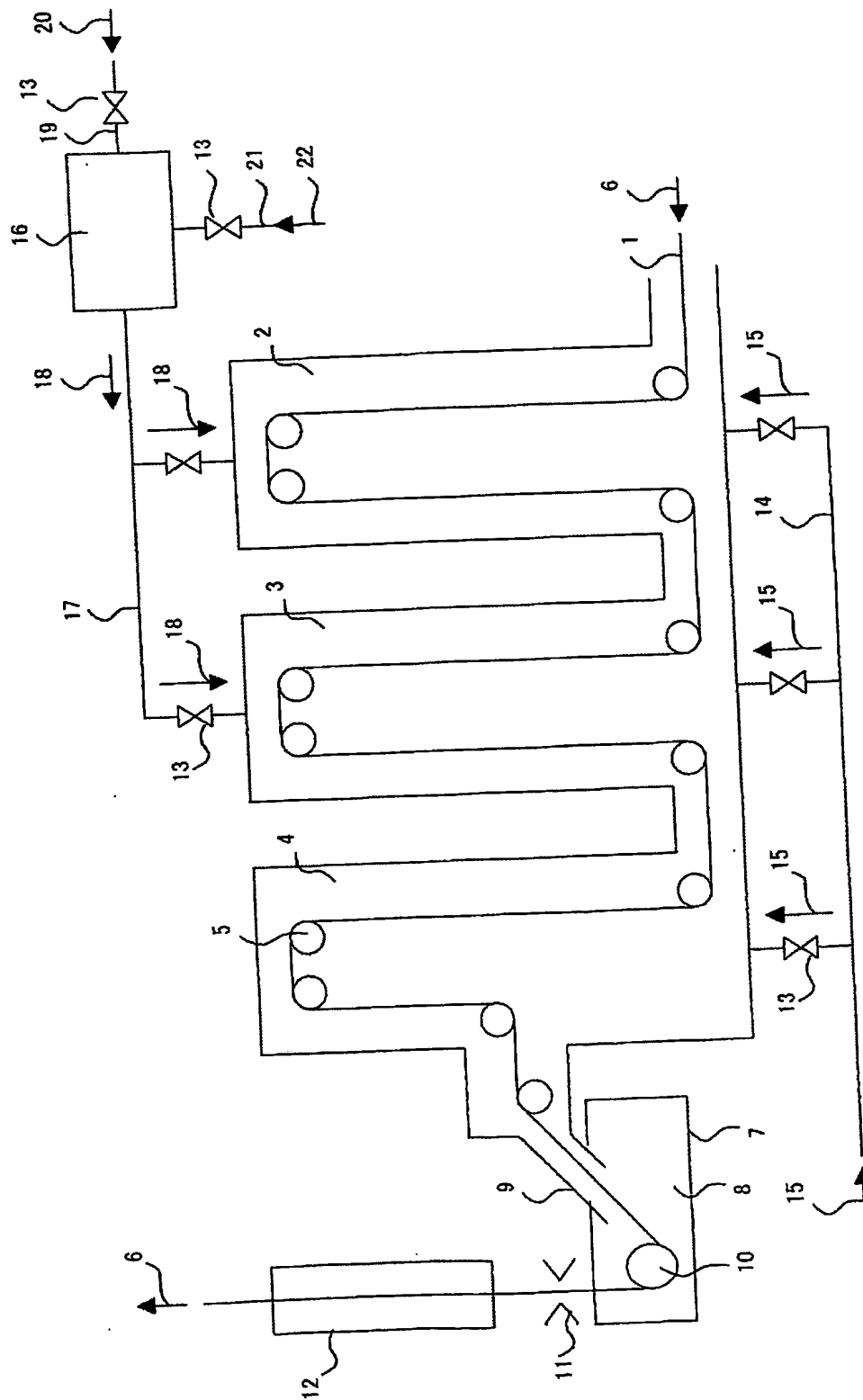
## 【符号の説明】

- 1 高強度鋼板
- 2 焼鈍炉の加熱帯
- 3 焼鈍炉の均熱帯
- 4 焼鈍炉の冷却帯
- 5 炉内ロール
- 6 鋼板進行方向
- 7 溶融亜鉛めっき槽
- 8 溶融亜鉛
- 9 スナウト
- 10 シンクロール
- 11 ガスワイピングノズル
- 12 合金化炉
- 13 ガス流量調整弁
- 14 還元性ガス配管
- 15 還元性ガス流れ方向
- 16 燃焼装置
- 17 燃焼ガス配管

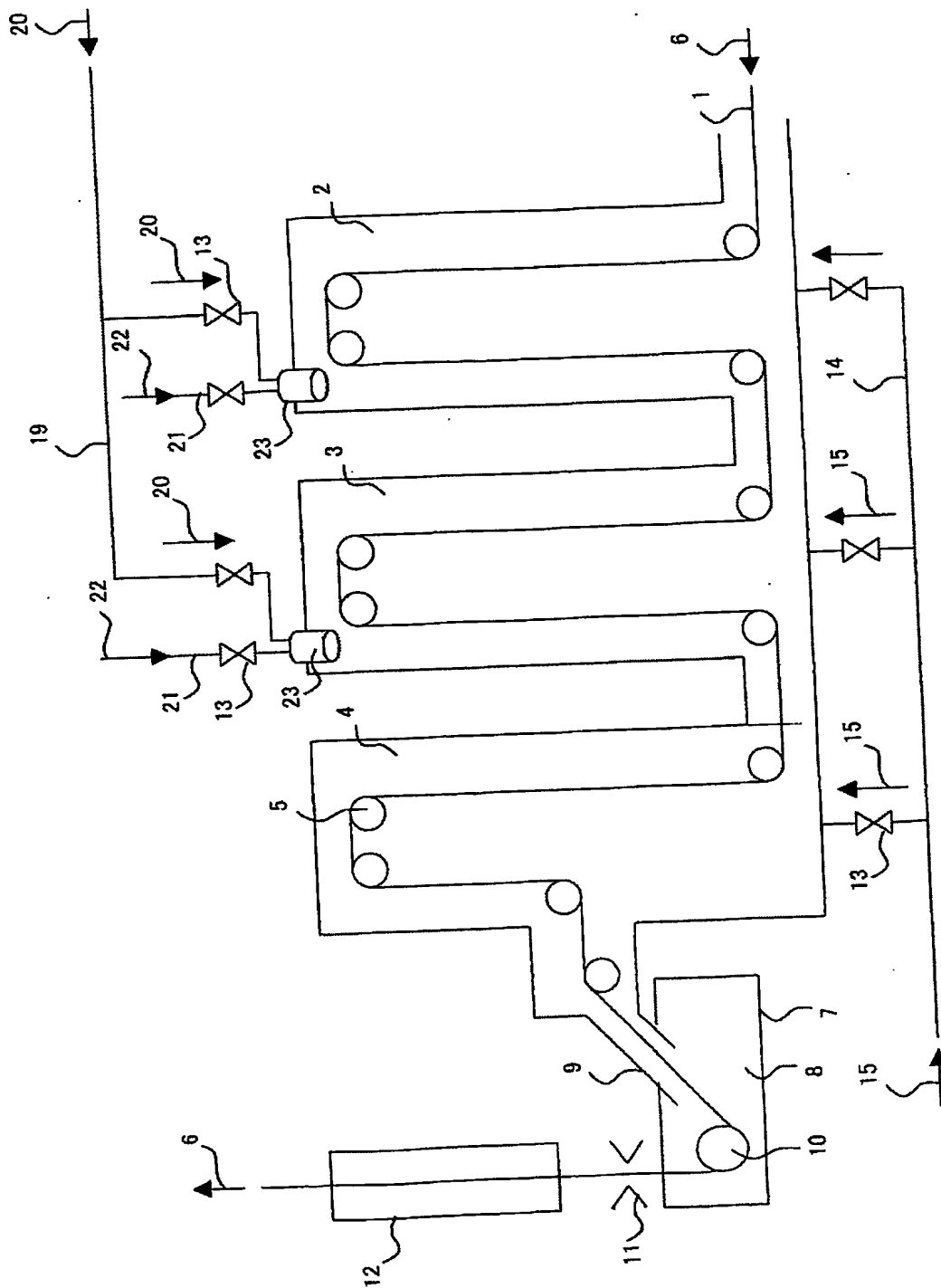
- 1 8 燃焼ガス流れ方向
- 1 9 燃料ガス配管
- 2 0 燃料ガス流れ方向
- 2 1 空気配管
- 2 2 空気流れ方向
- 2 3 炉内に設置された燃焼装置

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オールラジアントチューブ方式の焼鈍炉を使用した溶融めっき鋼板製造設備で高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する製造方法とその製造設備を提供することを目的としている。

【解決手段】 Siの含有量が0.4～2.0質量%である高強度鋼板に連続的に溶融亜鉛めっきを施す際、還元帯の雰囲気、 $H_2$ を1～60質量%含有し、残部 $N_2$ 、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$ 、COおよび不可避的不純物からなる雰囲気とし、その雰囲気中の二酸化炭素分圧と水素分圧の対数 $\log(P_{CO_2}/P_{H_2})$ を $\log(P_{CO_2}/P_{H_2}) \leq -0.5$ 、水分圧と水素分圧の対数 $\log(P_{H_2O}/P_{H_2})$ を $\log(P_{H_2O}/P_{H_2}) \leq -0.5$ に制御し、且つ、二酸化炭素分圧 $P_{CO_2}$ と水分圧 $P_{H_2O}$ を加算したトータル分圧 $P_T$ と水素分圧の対数 $\log(P_T/P_{H_2})$ を $-3 \leq \log(P_T/P_{H_2}) \leq -0.5$ に制御する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-207881
受付番号	50301363292
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 8月20日

<認定情報・付加情報>  
【提出日】

平成15年 8月19日

特願 2003-207881

出願人履歴情報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住所  
氏名

1990年 8月10日  
新規登録  
東京都千代田区大手町2丁目6番3号  
新日本製鐵株式会社